

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A61L 15/60

C08L101/14



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01816545.1

[43] 公开日 2004 年 1 月 7 日

[11] 公开号 CN1466469A

[22] 申请日 2001.6.5 [21] 申请号 01816545.1

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 4 [33] DE [31] 10043706.0

[86] 国际申请 PCT/EP01/06362 2001.6.5

[87] 国际公布 WO02/20068 德 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.28

[71] 申请人 施托克赫森两合公司

地址 德国克来费尔德

[72] 发明人 R·麦尔顿斯 J·哈伦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 4 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 粉末状的、交联的、吸收含水液体  
以及血液的聚合物

## [57] 摘要

本发明涉及到基于部分经中和的、单烯属不饱和的、具有酸基的单体的有吸收能力的、经交联的聚合产物，其特别是鉴于在泡涨状态下输送液体的能力具有经改善的性能，其由作为后交联剂化合物的多元醇和以含水溶液形式的阳离子的组合在其表面 $\geq 150^\circ\text{C}$ 下进行后交联。

1. 一种粉末状的、经表面后交联的、吸收水或含水液体或血液以及血液的聚合产物，其组成是

a) 55-99.9 重量%的经聚合的、烯属不饱和的、含有酸基的单体，其至少 25Mol% 是经中和的，

b) 0-40 重量%的经聚合的、烯属不饱和的、与 a) 可共聚的单体，

c) 0.1-5.0 重量%的一种或多种聚合入内的交联剂，

d) 0-30 重量%的水溶性聚合物

在此 a)-d) 的总重量份为 100 重量%，其特征在于，该聚合产物使用

e) 以该聚合产物计的 0.01-5 重量%的至少一种多元醇在含水溶液中作为表面后交联剂并用

f) 以该聚合产物计的 0.001-1.0 重量%的一种以在含水溶液中溶解的盐类的形式的阳离子涂覆，并加热到  $>150$  至  $250^{\circ}\text{C}$  的后交联温度，

在此，盐与多元醇的重量比例为 1:0.8-1:4，含水溶液的总量，以该聚合产物计为 0.5-10 重量%，

不包括交联剂，部分经中和的聚丙烯酸，其用重量比为 1:1 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和甘油或用重量比为 1:1.8 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  和聚乙二醇或用重量比为 1:2 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  比乙二醇或用重量比为 1:2 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  比乙二醇或用重量比为 1:1.6 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  比丙二醇处理。

2. 根据权利要求 1 的聚合产物，其特征在于，组分 e) 以 0.1-2.5 重量%，优选以 0.5-1.5 重量%和组分 f) 以 0.005-0.5 重量%，优选以 0.01-0.2 重量%使用。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合产物，其特征在于，盐比多元醇的重量比为 1:1-1:3.5 的范围，优选为 1:1.2-1:2.5。

4. 根据权利要求 1 或 3 的聚合产物，其特征在于，只用水作为组分 e) 和 f) 的溶剂。

5. 根据权利要求 1-4 的聚合产物, 其特征在于, 组分 e) 和 f) 一同在含水溶液中使用。

6. 根据权利要求 1-5 的聚合产物, 其特征在于, 分开地或一同加入到含水溶液中的水的总量以聚合产物计为 0.75-5 重量%, 特别优选为 1-4 重量%。

7. 根据权利要求 1-6 的聚合产物, 其特征在于, 作为组分 f) 的阳离子自碱金属-或碱土金属-盐, 来自锌、铁、铝、钛的盐或过渡金属-盐离子、或二种不同阳离子的复式盐或盐的混合物, 优选来自无机的、水溶性的铝盐。

8. 根据权利要求 1-7 的聚合产物, 其特征在于,  $C_2-C_8$ -烷撑二醇、 $C_2-C_8$ -烷撑三醇、较多官能团的羟基化合物和/或二-多元烷撑二醇用作为多元醇。

9. 根据权利要求 1-8 的聚合产物, 其特征在于, 后交联在 160-220℃, 优选在 170-200℃下进行。

10. 根据权利要求 1-9 的聚合产物, 其特征在于, 单体单元 a) 的酸基至少 50 重量%, 优选至少 75 重量%是羧基。

11. 根据权利要求 1-10 的聚合产物, 其特征在于, 单体单元 a) 是由丙烯酸和/或甲基丙烯酸衍生的。

12. 根据权利要求 1-11 的聚合产物, 其特征在于, 作为组分 d) 使用淀粉和/或聚乙烯醇或它们的衍生物。

13. 根据权利要求 1-12 的聚合产物, 其特征在于, 聚合产物在渗透性 (SFC) 直至  $70 \cdot 10^{-7} \text{ s cm}^3/\text{g}$  时具有至少 27 g/g 的滞留能力 (TB)。

14. 根据权利要求 1-13 的聚合产物, 其特征在于, 聚合产物在渗透性 (SFC)  $>70 \cdot 10^{-7}$  至  $150 \cdot 10^{-7} \text{ s cm}^3/\text{g}$  时具有至少 25 g/g 的滞留能力 (TB)。

15. 根据权利要求 13 或 14 的聚合产物, 其特征在于, 聚合产物在压力 (AAP 0.7) 下具有至少 18 g/g 的液体吸收性。

16. 一种用来制备根据权利要求 1-15 的吸收性聚合产物的方

法, 其特征在于, 一种混合物组成是

a) 55-99.9 重量%的烯属不饱和的、含有酸基的单体, 该单体至少 25 Mol%是经中和的,

b) 0-40 重量%的烯属不饱和的、与 a) 可共聚的单体,

c) 0.1-5.0 重量%的一种或多种交联剂化合物,

d) 0-30 重量%的水溶性聚合物

其中组分 a)- d) 的总重量份为 100 重量%, 其经自由基聚合、视情况经切碎、干燥、碾成粉、过筛, 并且该聚合产物粉末用

e) 以聚合产物计的 0.01-5 重量%的至少一种多元醇以含水溶液的形式作为表面后交联剂和用

f) 以聚合产物计的 0.001-1.0 重量%的一种在含水溶液中溶解了的盐类的阳离子处理,

在此以聚合物计水的总量为 0.5-10 重量%, 盐与多元醇的重量比例为 1:0.8-1:4,

在此, 在一起的或分开的组分 e) 和 f) 的含水溶液同时或相继地与聚合产物粉末进行强烈的混合, 随后通过加热到  $>150^{\circ}\text{C}$  至  $250^{\circ}\text{C}$  而进行聚合产物粉末的热后交联。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于, 用于后交联的聚合产物粉末具有残余湿度含量 0.5-25 重量%, 优选为 1-10 重量%和特别优选为 1-8 重量%。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法, 其特征在于, 所用的聚合产物粉末具有  $<3000\mu\text{m}$  的粒度, 优选为  $20-2000\mu\text{m}$ , 特别优选为  $150-850\mu\text{m}$ 。

19. 根据权利要求 16-18 的方法, 其特征在于, 组分 e) 和 f) 的含水溶液在使用前加热到  $20-100^{\circ}\text{C}$ , 优选为  $20-60^{\circ}\text{C}$ 。

20. 根据权利要求 16-19 的方法, 其特征在于, 后交联在  $160-220^{\circ}\text{C}$  下, 优选在  $170-200^{\circ}\text{C}$  下进行。

21. 根据权利要求 1-15 的聚合产物作为水或含水液体的吸收剂优选在吸收体液的结构中, 在经发泡的或未经发泡的平面结构中, 在

包装材料中，在植物培育的结构中的用途，作为地面改良剂-或应用作为活性物质-载体的用途。

22. 根据权利要求 1-15 的聚合产物在吸收性衬垫中作为主要或单独吸收剂的用途。

粉末状的、交联的、吸收含水  
液体以及血液的聚合物

本发明涉及粉末状的、交联的、吸收水或水性液体以及血液的聚合物（超吸收剂），其具有经改善的性能，特别具有经改善的液体输送能力、在压力下具有经改善的液体滞留能力和经改善的液体保留能力，还涉及其制备和其在卫生用品和在技术领域作为吸收剂的用途。

超吸收剂是不溶于水的、交联的聚合物，其能在水凝胶的浸涨和形成过程吸收大量的水性液体和体液，如尿或血液，并且在一定的压力下能滞留住液体。由于这些特性，这种聚合物主要应用在卫生用品的加工制备中，如婴儿尿布、失禁用品或妇女卫生巾。

对于目前商购可得的超吸收剂基本上涉及到交联的聚丙烯酸或交联的淀粉-丙烯酸-接枝聚合产物，在此，其羧基部分地与苛性钠溶液或苛性钾溶液中和。

出于美观的理由和从环境方面考虑不断有这样增长的趋势，即卫生用品如婴儿尿布、失禁用品或妇女卫生巾构造得越来越小和越来越薄。为了确保卫生用品固定的总滞留能力，只能通过减少大体积的蓬松物部分来适应这个需求。这样超吸收剂遇到了输送和分配液体的另一个任务，这可归结为渗透性能。

对于超吸收剂材料的渗透性可理解为这种性能，即在已泡涨的状态下对所覆加的液体的输送和三维的分配。这个过程在已泡涨了超吸收剂凝胶中通过在凝胶颗粒之间的中间空隙经毛细输送而进行。通过已泡涨了超吸收剂颗粒输送液体，本身遵循扩散的规律，这是一个非常慢的过程，其在卫生用品的使用状态下对液体的分配不起作用。由于缺少凝胶稳定性而不能实现毛细输送的超吸收剂材料，其可通过将这种材料置入纤维基体中以确保颗粒互相分离而避免凝胶封闭

现象。在新一代的尿布结构中在吸收层中只有很少或根本没有纤维材料用来支持液体的输送。在此所用的超吸收剂必须在已泡涨的状态下具有足够的稳定性，以致这种已泡涨了凝胶仍具有足够的毛细空间，经其可输送液体。

为了获得具有高凝胶强度的超吸收剂材料，一方面可以提高聚合物的交联度，这将迫使膨胀能力和滞留能力的降低。如在 DE 196 46 484 的专利说明书中所描述的，各种不同的交联剂和共聚单体的最佳组合虽然可能改善渗透性能，但是还不能改善到这样的水平，例如其允许在尿布结构中视需要只由超吸收剂层构成。

此外，可采用聚合物颗粒的表面后交联方法。对于所谓的后交联就是在超吸收剂表面的聚合物分子的羧基与各种不同的后交联剂进行反应，这些后交联剂可与至少二个近表面的羧基反应。除了提高了凝胶强度，还特别地大力改善了在压力下的吸收液体能力，因为要克服已知的凝胶封闭现象，其在凝胶封闭情况下，经膨胀的聚合物颗粒粘结并由此阻碍了液体的进一步吸收。

吸收液体的树脂的表面处理法是已知的。用于改善可分散性，US 4,043,952 建议用多价的金属阳离子进行离子络合近表面的羧基。用多价的金属盐类进行处理，其分散在有机的、视需要含水的溶剂中（醇类和其他的有机溶剂）。

在 DE-A-40 20 780 中描述了用具有反应能力的、表面交联的化合物（碳酸亚烃酯）对超吸收剂聚合物进行后处理，以提高其在压力下吸收液体的能力。在 DE-A-35 03 458 中描述了在有惰性的无机粉末（如  $\text{SiO}_2$ ）的存在下用多官能性的交联剂（如多价的金属化合物）对超吸收的聚合物进行表面后交联，以改善其吸收性能并生成聚合物颗粒之间不粘结的凝胶。

根据 EP-A-0 574 260 可获得具有低含量残余单体的超吸收性聚合物，残余单体含量即使在表面交联时也没有显著的改变，如果在聚合反应时保持一定的条件，并且用常规多官能性交联剂，如多元醇、碳酸亚烃酯、多价金属盐在常规条件下进行后交联。经后交联的聚合

物在没有压力的应用中表现有良好的吸收性。

根据 EP-A-0 889 063, 已经优选地经表面交联的超吸收性聚合物, 可以用钛或锆的化合物和这些金属化合物的螯合化合物的后处理而抑制体液, 特别是 L-抗坏血酸的自由基降解作用。

EP 0 233 067 描述了吸收水的、经表面交联的树脂, 其通过超吸收性聚合物粉末与以聚合物粉末计的 1-40 重量%的铝化合物的反应而获得。用水和二醇构成的混合物作为处理溶液, 其应过剩地使用作为溶剂的低级醇。优选地将 100 重量份的交联剂溶液加入到 100-300 重量份的吸收剂中。被加入到反应介质水的二醇 (例如聚乙二醇 400 和 2000, 1,3-丁二醇或 1,5-戊二醇) 还有助于阻止在用大量的含水处理溶液处理时超吸收剂的结块。随后在 100℃ 下干燥去除溶剂。经如此处理的聚合物不具有足够的性能水平, 在此没有实现在压力下对吸收能力的改进。此外大量的处理溶液的操作就现代化的、连续工作着的方法而言是经济上不可实施的。

在 WO 96/05234 中描述了一种用来处理超吸收性聚合物的方法, 根据该方法, 对于含有至少 10 重量%水的吸收剂颗粒的表面装配有一种交联层, 该交联层通过反应性的亲水性聚合物或反应性的金属有机化合物与至少双官能性的交联剂在 100℃ 以下的温度下反应而得。其中没有列举金属盐类。所使用的金属化合物必须能与交联剂的官能团起反应。所以推荐金属有机化合物作为金属化合物, 其对于交联剂化合物的重量比应为 0.1-30。所得到的聚合物在吸收性、凝胶强度和渗透性上应有相称的平衡关系, 在此, 所给出的测量值是在不太严格的条件下测得的。例如吸收性和渗透性都是各自在没有压力负荷下测定的。这个已知方法的缺点在于使用溶剂和有毒性顾虑的交联反应剂, 如其优选使用的聚亚胺、烷氧基化的硅烷化合物或钛化合物和环氧化物。

根据 WO 95/22356 和 WO 97/12575, 通过对商购可得超吸收剂聚合物在有机溶剂中用氨基聚合物进行相应的处理, 渗透性和液体输送性能得到改善。这里所描述的方法的严重缺点在于除了使用有毒性



顾虑的聚胺和聚亚胺外，还使用了大量的有机溶剂，这些有机溶剂对于处理聚合物是必需的。与此相关的安全方面和昂贵的费用使之不可能进行工业化大生产。除了这些处理试剂有毒性顾虑外，还要考虑其在后交联的高温下还有分解的趋势，这表现在吸收剂颗粒变黄。

为了制备具有较好的耐磨强度的吸收水的聚合物，在日本公开文献 JP-A-09124879 中公开了用多官能性的交联剂进行表面后交联的方法，在此，聚合物颗粒的水含量在表面交换后再次被调节到 3-9 重量%，并且此水量可含有无机化合物如金属盐类。

根据 WO 98/48857，超吸收性聚合物以粒子形式通过干燥混合与多价金属盐类接触，并随后加入一定量的液态粘结剂，如水或多元醇，其在吸收水性液体时应具有经改善的凝胶封闭现象。在此处理之前，可对聚合物颗粒进行表面后交联。

WO 98/49221 推荐，通过静电充电将经后交联的超吸收性聚合物颗粒的聚块趋势降至最低，用含水添加溶液将聚合物颗粒再次湿润直至 10 重量%的水含量。该含水溶液可含有单价-或多价的离子或丙氧基化的多元醇。也是有可能的，聚合物颗粒已经在表面后处理之前与含水的添加溶液接触，以实现表面后处理剂更为均匀的分配。

对此要提出的是，在后交联阶段，在具有高度滞留能力和在压力下高度的液体吸收能力的同时，仍能急剧提高渗透性能，这一点是在上述的现有技术中还没有的。

所以本发明的任务是，制备出超吸收性聚合物，其具有经改善的性能组合，特别地不仅在压力下有高的吸收能力，而且将通常是矛盾的高度滞留能力和良好的渗透性合并，这就是说，具有性能组合的水平，在此除了至少  $\geq 25\text{g/g}$  的滞留能力值，SFC-值还至少为  $45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3\text{s/g}$ ，优选为  $50 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3\text{s/g}$ 。本发明的任务尤其在于提供超吸收性聚合物，其首先适合于用在具有非常高的超吸收剂份额的非常薄的尿布结构中。对于这种情况，特别需要具有  $\geq 25\text{g/g}$  的滞留能力值和  $\text{SFC} > 70 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3\text{s/g}$  的渗透性值的聚合物。

本发明的另一个任务是寻求这种超吸收性聚合物的制备方法，该

方法是简单、经济和安全并可实施的，提供均匀一致的产品质量，在该法中使用特别少的溶剂量，尽可能地避免有机溶剂。此外这种方法应该在不使用有毒性顾虑的物质的情况下是可实施的。

根据本发明的任务是通过制备粉末状的、经表面后交联的、吸收水或水性液体或血清液以及血液的聚合产物而解决的，其组成是

a) 55-99.9 重量%的经聚合的、烯属不饱和的、含有酸基的单体，其至少 25Mol%是经中和的，

b) 0-40 重量%的经聚合的、烯属不饱和的、与 a) 可共聚的单体，

c) 0.1-5.0 重量%的一种或多种聚合并入的交联剂，

d) 0-30 重量%的水溶性聚合物

在此 a)-d) 的总重量份为 100 重量%，其特征在于，该聚合产物使用

e) 以该聚合产物计的 0.01-5 重量%的至少一种多元醇在含水溶液中作为表面后交联剂并用

f) 以该聚合产物计的 0.001-1.0 重量%的一种以在含水溶液中溶解的盐类的形式的阳离子涂覆，并加热到  $>150$  至  $250^{\circ}\text{C}$  的后交联温度，在此，盐与多元醇的重量比例为 1:0.8-1:4，含水溶液的总量，以该聚合产物计为 0.5-10 重量%，不包括交联剂，部分经中和的聚丙烯酸，其用重量比为 1:1 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  与甘油或用重量比为 1:1.8 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  与聚乙二醇或用重量比为 1:2 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  与乙二醇或用重量比为 1:2 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  与乙二醇或用重量比为 1:1.6 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  与丙二醇处理。

令人惊奇地，由于通过用一种多元醇的含水溶液涂覆颗粒状吸收性聚合产物而生成在非常好的滞留能力又有明显改善的渗透性能的超吸收性聚合产物，当水溶性盐比多元醇在具有一确定的重量比，并且所添加的水量在根据本发明的限度内时，该多元醇在水溶性盐类的阳离子的存在下，在加热到  $>150$  至  $250^{\circ}\text{C}$  下与近表面分子基团，优选地与羧基起反应。

根据本发明的后交联剂组分的组合的含水溶液完全出乎意料地导

致了所期望的结果，即得到了即使在压力下也具有高度滞留能力，且同时又具有极好的渗透性能的聚合产物。在各自加热下相继地分开使用有机后交联剂的含水溶液和含水盐溶液不能导致可比较的好的产品特性。

单独使用多元醇作为在含水溶液中的有机后交联剂虽然可生成具有高度滞留能力、高的凝胶强度和在压力下高的吸收能力的产品。然而在泡胀状态下渗透性的显著提高只能通过聚合反应时相应的更高的聚合物交联度，或更强烈的后交联（提高后交联剂的用量或剧烈的条件）并以损失与此相关的滞留能力而实现。

单独使用高正电荷密度的阳离子后交联也不能生成具有所期望的性能组合的聚合产物。特别地不能达到对于在压力下令入满意的液体吸收值和良好的渗透性能。不能达到压力稳定性或还有在泡胀状态下的液体输送性能的改善。

所需要的性能也不能通过少量的多元醇和大量的阳离子而达到。

根据本发明多元醇作为有机后交联剂组分 e) 使用，其与聚合产物表面大量的 COOH-基团反应。

脂族多羟基化合物优选地用作为多元醇，其优选具有最多为 250 的分子量，如 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-烷撑二醇，如二甘醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、双脱水山梨糖醇，C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-烷撑三醇，如甘油、三羟甲基丙烷，较多官能团的羟基化合物，如季戊四醇和糖醇，如山梨糖醇以及二-和聚烷撑二醇，如二甘醇、双丙甘醇、三甘醇、四甘醇、四丙甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、基于 2 或多个不同的醇盐的聚乙二醇，如由环氧乙烷-和环氧丙烷单元的聚乙二醇。这些有机后交联剂组分或它们的混合物以所要交联的聚合产物计的用量为 0.01-5 重量%，优选 0.1-2.5 重量%和特别优选为 0.5-1.5 重量%。

根据本发明，优选用来交联近表面的羧基的水溶性盐类的含水溶液作为组分 f) 使用，它们的阴离子是氯离子、溴离子、硫酸根、碳酸根、硝酸根、磷酸根或有机阴离子如乙酸根和乳酸根。盐类的阳离子优选于一价或多价阳离子，一价阳离子特别是碱金属，如钾、钠、

锂，在此优选为锂。根据本发明所应用的二价阳离子为锌、铍、碱土金属（如镁、钙、锶），在此优选用镁。对于根据本发明可使用的更高价阳离子的另一些例子是铝、铁、铬、锰、钛、锆和其他过渡金属的盐类的阳离子，以及可使用这些阳离子的复盐或上述盐类的混合物。优选使用三价或更高价的阳离子和特别的水溶性无机盐类和其中的铝盐和明矾及其不同的水合物，如  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。特别优选使用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  及其水合物。所用的盐组分以阳离子计算的用量为聚合产物的 0.001-1.0 重量%，优选 0.005-0.5 重量%，特别优选 0.01-0.2 重量%。优选水溶性盐类与后交联剂的重量比为 1:1-1:3.5，特别优选为 1:1.2-1:2.5。

根据本发明的表面交联的吸水性的聚合产物还可通过 a) 55-99.9 重量%的单烯属不饱和和含有酸基的单体的聚合反应得到。在此优选用含羧基的单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸或这些单体的混合物。优选至少 50 重量%和特别优选至少 75 重量%的酸基是羧基。酸基至少有 25 Mol%是经中和的，这就是说，是作为钠、钾或铵盐存在的。优选的中和度为至少 50 Mol%。特别优选的是在有交联剂下通过丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合反应而得到聚合产物，丙烯酸或甲基丙烯酸的羧基 50-80 Mol%是经中和的。

作为其他的单体 b)，即 0-40 重量%的烯属不饱和的和 a) 可共聚的单体，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酸酯、二甲氨基烷基丙烯酸甲酯、二甲氨基丙基丙烯酰胺或丙烯酰胺丙基三甲基铵的氯化物可以用来制备根据本发明的吸收性聚合产物。超过 40 重量%的这种单体可使得聚合产物的膨胀能力降低。

在 a) 和 b) 的聚合反应过程中作为交联剂组分 c) 存在的，可以使用所有具有至少二个烯属不饱和双键或一个烯属不饱和双键和一个对单体 a) 的酸基有反应活性的官能团或具有多个对酸基有反应活性的官能团的化合物。可举出如下的实例：脂族酰胺，如亚甲基双丙烯酰胺或-甲基丙烯酰胺或亚乙基双丙烯酰胺；还有多元醇或烷氧基化多

元醇与烯属不饱和酸的脂族酯类，如二丙烯酸甲酯、三丙烯酸甲酯、丁二醇-或二甘醇、聚乙二醇、三甲基醇丙烷、其二-和三丙烯酸酯，优选 1-30 摩尔环氧烷烃烷氧基化的，优选乙氧基化的三甲基醇丙烷，甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，以及优选 1-30 摩尔环氧乙烷乙氧基化的甘油和季戊四醇，此外，优选 1-30 摩尔环氧乙烷转化烯丙基化合物，如烯丙基丙烯酸甲酯、烷氧基化的烯丙基丙烯酸甲酯，氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、聚烯丙酯、四烯丙基氧乙烷、三烯丙胺、四烯丙基乙二胺、磷酸或磷的酸的烯丙酯，此外，有交联能力的单体，如不饱和酰胺如甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺的 N-羟甲基化合物和由其衍生的醚。也可用上述的交联剂的混合物。交联的共聚单体的份额以单体的总量计为 0.1-5 重量%，优选为 0.01-3.0 重量%。

作为水溶性聚合物 d)，可以在根据本发明的吸收性聚合产物中含有 0-30 重量%的水溶性聚合产物，如部分或完全经皂化的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物，优选通过聚合作用并入的。聚合物的分子量不是关键的，只要它们是水溶性的。水溶性聚合物优选淀粉和聚乙烯醇。在根据本发明的吸收性聚合产物中这样的水溶性聚合物的优选含量为 0-30 重量%，更优选 0-5 重量%，以组分 a)-d) 的总量计。水溶性聚合物，优选为合成聚合物，如聚乙烯醇，也可用作所要聚合的单体的接枝基础。

为了引发自由基的聚合反应，应用了常用的引发剂，如偶氮或过氧化物、氧化还原引发系统或 UV-引发剂（敏化剂）。

根据本发明的聚合产物的制备优选根据下述两种方法进行。

根据第一种方法，部分经中和的单体 a)，优选为丙烯酸在有交联剂和其他可能的组分存在下在含水溶液中通过自由基聚合反应而转化为凝胶体，将凝胶捣碎，干燥，碾磨，过筛成所期望的粒度。这种溶液聚合反应可连续或不连续地进行。现有技术对浓度比例、温度、引发剂的类型和量提出了多种可能的变化方案。下面的公开文献描述了典型的方法：US 4 286 082、DE 27 06 135 和 US 4 076 663，在此

将这些相应的公开文献并入作为参考。

反向悬浮液-和乳状液聚合反应也能用来制备根据本发明的产物。根据这种制备方法，部分经中和的单体 a) 溶液，优选丙烯酸借助于保护胶体和/或乳化剂在疏水性有机溶剂中分散，并且通过自由基引发剂启动聚合反应。交联剂或者在单体溶液中溶解并与单体溶液共同施用，或者分开地视情况在聚合反应的过程中添入。视情况作为接枝基础的水溶性聚合物 d) 的加入通过单体溶液或直接加入到油相中进行。随后将水共沸地从混合物中去除，并且将聚合产物过滤并视情况干燥。交联可通过在单体溶液中溶解的多官能性交联剂的并入聚合和/或通过聚合反应步骤过程中合适的交联剂与聚合物的官能团反应而进行。例如在文献 US 43 40 706、DE 37 13 601、DE 28 40 010 和 WO 96/05234 中描述的方法，在此将这些相应的公开文献并入作为参考。

通常在 100-200℃ 的温度范围，将聚合产物凝胶干燥至含水量为 0.5-25 重量%，优选为 1-10 重量%，特别优选为 1-8%。

对于根据本发明的吸收性聚合产物的颗粒形状没有特别的限制。聚合产物可以是小球状的，其通过反向悬浮液聚合反应获取，或可以是不规则形状的，其通过溶液聚合反应的凝胶体的干燥和粉末化获得。粒度通常在 3000 $\mu\text{m}$  以下，优选为 20-2000 $\mu\text{m}$ ，特别优选为 150-850 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的后交联剂组分以它们含水溶液的形式加入。合适的溶剂是水，还可以是有极性的、与水可混合的有机溶剂，其易被润湿，如丙酮、甲醇、乙醇或 2-丙醇或它们的混合物。在本发明中含水溶液的意思是与溶剂组分有关的，除了可含有水还可含有有机溶剂。在含水的溶剂中各种后交联剂组分的浓度可在很宽的范围内波动，浓度可为 1-80 重量%，优选为 5-65 重量%，特别优选为 10-40 重量%。对于作为后交联剂的多元醇或对于盐组分的优选的溶剂是水，其可以以聚合产物计应用总量为 0.5-10 重量%，优选为 0.75-5 重量%，特别优选为 1.0-4 重量%。

优选的溶液例如由 1.5-3 重量份的水、0.5-1 重量份的多元醇组分和 0.4-0.6 重量份的无机盐构成。溶剂中溶质的总量通常在以聚合产物计的 0.5-12 重量%，优选为 1-7 重量%，特别优选为 1-5 重量%的含量范围内使用。

取决于两个组分 e) 和 f) 的溶解度，溶液在加置聚合产物之前被加热到 20-100℃，优选为 20-60℃。多元醇的含水溶液和盐组分的含水溶液分开地配入，而优选同时配入也是可能的，如果能保证这两个组分均匀地分配到聚合产物中。优选地是将溶解了所述两种组分的单一水溶液加入到聚合产物中。

后交联剂溶液应能非常好的与聚合物颗粒混合。用于配制后交联剂溶液的适宜的混合聚集器是由例如 Patterson-Kelley-搅拌机、DRAIS-涡流搅拌机、吕氏搅拌机 (Loedigemischer)、Ruberg-搅拌机、螺旋式搅拌机、盘式搅拌机和旋涡流搅拌机以及连续工作的直立搅拌机，在其中聚合产物粉末借助于旋转着的刀片以高频率被混合 (Schugi-搅拌机)。还有这种可能性，即在制备聚合产物的方法步骤过程中对聚合产物进行涂覆。对此反向悬浮聚合反应方法特别合适。

在后交联剂溶液与聚合物颗粒混合后，后交联反应在 >150 至 250℃ 的温度范围，优选为 160-220℃ 和特别优选为 170-200℃ 下进行。对于单一的后交联剂类型，用较少的试验就容易确定出最佳的后加热时间长度。通过当由于热损害而使得所期望的超级吸收剂的性能特性再次受到损坏的时点作限定。热处理可在通常的干燥器或炉子中进行；例如可在回转炉、旋涡流态床干燥器、盘式干燥器、桨片式干燥器或红外干燥器中进行。

根据本发明的聚合物可以使用工业化方式。根据上述的、已知的方法连续地或不连续地进行，在此根据本发明的后交联相应实现。

根据本发明的聚合产物可以用在宽广的应用领域。

当它们用作为妇女卫生巾、尿布或伤口包扎的吸收剂时，它们具有这种性能，即它们快速吸收大量的经血、尿或其他的体液。因为根

据本发明聚合物即使在压力下也能滞留所吸收的液体，而且还能在泡涨的状态下在结构内部分配其余的液体，将其相比于至今可能的亲水性纤维材料（如蓬松物）特别优选在更高度的集中使用。它们还适合于在尿布结构内部用作为没有蓬松物的均质的超吸收剂层，这样，特别薄的尿布是可能的。此外这种聚合物还适合用作为成人的卫生用品（失禁产品）。

这样的吸收性卫生产品通常具有由面向身体的液体可通透的覆盖面（1）、液体吸收性吸收层（2）以及基本上液体不能通透的背离身体的外层（3）构成的结构。还可选择应用其他的用来在吸收芯层中快速吸收和分配体液的结构（4）。然而这些结构常常不是必要地用在面向身体的液体可通透的覆盖面（1）和液体吸收性吸收层（2）之间的。

液体可通透的覆盖面（1）通常由非织物的纤维网或其他的多孔的结构构成。如合成聚合物，作为覆盖面（1）的材料考虑如类似于聚氯乙烯-或聚氟乙烯、聚四氟乙烯（PTFE）、聚乙烯醇及其衍生物、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、聚硅氧烷或聚烯烃（如聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）），以及天然的纤维材料，以及以混合材料或复合材料或共聚合产物的形式由上述的材料的任意的组合。

液体可通透的覆盖面（1）具有亲水特性。此外它可由亲水性和疏水性部分组合而成。通常优选液体可通透的覆盖面（1）是亲水性的，以使得体液快速地渗透进入液体吸收性吸收层（2）成为可能，然而也应用部分的疏水性覆盖面（1）。

液体吸收性吸收层（2）含有超吸收性粉末或颗粒，并且还可能含有其他的例如纤维材料、泡沫状材料、薄膜状材料或多孔材料的组分，以及二种或多种这些材料的组合。每种这些材料或者可以是天然的，或者可以是合成的，或者通过天然材料的化学或物理的改性而制备。这些材料可以是亲水性的或疏水性的，在此优选亲水性材料。这样的成分组成特别地适合，即其可有效的吸收排出的体液，并且能向



远离体液的进入位置的方向的吸收芯区域输送。

适合作为亲水性纤维材料的是例如纤维素纤维、经改性的纤维素纤维（如强化的纤维素纤维）、聚酯纤维（如涤纶）、亲水性尼龙，或经亲水性化的疏水性纤维，如表面活性剂经亲水性化的聚烯烃（PE，PP）、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氨酯甲酸酯和其他。

优选使用纤维素纤维和经改性的纤维素纤维。纤维素纤维和/或经改性的纤维素纤维与合成纤维如 PE/PP 复合材料的组合，所谓的双组分纤维，如它们被用于热固化空气铺设材料（Airlaidmaterialien），或者也常用于其他的材料。纤维材料可有各种不同的应用形式，例如作为从空气流或从水相沉淀分离出来的或生成的松散纤维素纤维、作为非织物的纤维网或作为薄的纱织品。各种不同的应用形式的组合是可能的。

还可选择在应用根据本发明的超吸收性聚合产物之外，使用其他的粉状的物质，如吸附气味的物质如环糊精、沸石、无机的或有机的盐类和类似的材料。

如在 DE 44 18 319 A1 和 DE 195 05 709 A1 中描述的，如聚合物泡沫可用作作为多孔材料和泡沫状材料。

热塑纤维（例如聚烯烃的双组分纤维）、聚烯烃颗粒、胶乳分散剂或热粘结剂可用来机械稳定液体吸收性吸收层（2）。也可选择用一层或多层的薄纱织品来稳定。

液体吸收性吸收层（2）可以是单层的或由多层构成。此外可应用由亲水性纤维，优选为纤维素纤维构成的结构，可选择由用来快速吸收和分配体液的结构（4），如化学经强化的（经改性的）纤维素纤维或由亲水性或经亲水性化的纤维组成的高蓬松度纤维网以及超吸收性聚合物构成。

根据本发明的超吸收性聚合产物可均质地分布到纤维素纤维间或经强化的纤维素纤维间，它们也可层状地置入于纤维素纤维之间或经强化的纤维素纤维之间，或超吸收性聚合产物的浓度可以在纤维素纤维

维或经强化的纤维素纤维内部具有浓度梯度。超吸收性聚合物的总量和纤维素纤维或经强化的纤维素纤维的总量在吸收性芯层中的比例可在 0-100 重量%之间变动, 在此在一个实施形式中, 如以梯度加入或层式加入时, 局部的超吸收性聚合产物的浓度直至 100%是可能的。这类具有高浓度的吸收性聚合产物区域的结构, 其聚合产物份额在某些区域占 60-100 重量%, 优选为 90-100 重量%, 例如在 US 5, 669, 894 也有描述。

还可选择同时使用多种不同的吸收性聚合产物, 例如不同的吸收速度、渗透性、滞留能力、在压力下的吸收性、颗粒分布或还有化学组成。各种不同的超吸收剂可互相混合地加入到吸收垫中, 或者也可将吸收剂在吸收芯里局部差异地放置。这样的差异放置可沿吸收垫的厚度方向或吸收垫的长度或宽度方向。

在液体吸收性吸收层(2)中含有一种或多种根据本发明的超吸收性聚合产物层, 视需要还具有纤维素纤维或经强化的纤维素纤维。在一个优选的实施形式中, 应用了具有均质的超吸收剂加入层和附加的层状添加物组合的结构。

视需要吸收性物品可具有其他的纯纤维素纤维或经强化的纤维素纤维层置于面向身体和/或背离身体的一侧。

上述的构造可能性也可多次重复, 在此, 这可涉及到二个或多个相同的层的互相重叠铺层, 甚或涉及到二种或多种不同构造的不同结构的互相重叠铺层。在此存在有单一的结构种类或所用材料类型的差异, 如应用根据本发明的吸收性聚合产物或具有不同纤维素种类的其他聚合物。

视需要液体吸收性吸收层(2)的整个吸收垫或还有单层可通过薄的纱织品层与其他的吸收性物品的组分分开, 或与其他层或组分直接接触。

示范性的, 例如用来快速吸收和分配体液的结构(4)和液体吸收性吸收层(2)可通过薄的纱织品互相分开, 或互相直接接触。假如在液体吸收性吸收层(2)和面向身体的液体可通透的覆盖面(1)

之间不存在用来快速吸收和分配体液的分开的结构(4), 而是应该例如通过应用特殊的面向身体的液体可通透的覆盖面(1)达到液体分配的效果, 那么液体吸收性吸收层(2)也可选择通过薄的纱织品而与面向身体的液体可通透的覆盖面(1)分开。

代替薄的纱织品还可选择非织物的纤维网置入到液体吸收性吸收层(2)中。两种组分都导致在湿润状态下所期望的稳定和固定吸收芯的附属效果。

液体吸收性吸收层, 特别是含纤维的、含超吸收性聚合产物的分配和滞留液体的层可根据多种制备方法制备。

除了经创立的传统加工, 如其可以概括在的鼓轮成型(Drum-forming)下的借助成型齿轮、-外壳和产品模具和用于原料的相应的合适的掺入装置的加工, 还有现代建立的方法, 如具有所有掺入形式的空气铺设加工(Airlaidprozess)(如 EP 850 615, 第4栏第39行至第5栏第29行, US 4,640,810), 纤维的堆积和强化, 如氢固化(例如 DE 197 50 890, 第1栏第45行至第3栏第50行), 热固化、胶乳固化(例如 EP 850 615, 第8栏第33行至第9栏第17行)和混合固化, 湿铺设加工(Wetlaid Prozess)(例如 PCT WO 99/49905, 第4栏第14行至第7栏第16行), 梳理-, 熔吹-, 旋吹-加工以及类似的用来制备含超吸收剂的非织物品(按照 EDANA, Bruessel 的定义), 也可理解为交叉使用制备上述液体滞留品的常规方法的组合。

作为其他的制备方法考虑在最广泛意义上的层压材料的制备以及挤压和共挤压、湿-和干-以及事后经强化的结构的制备。

这些方法可能性的交叉组合也是可能的。

对于制备能快速吸收和分配体液的吸收性物品(4), 可附加地联合使用例如经化学强化的(改性的)纤维素纤维或由亲水性或经亲水性化的纤维构成的高蓬松纤维网。

经化学强化的、改性的纤维素纤维可例如由纤维素纤维生成, 其通过交联剂, 如  $C_2-C_8$  二醛、具有附加的酸功能的  $C_2-C_8$  单醛或  $C_2-C_9$

聚碳酸在一个化学反应中被转化。特殊的实例是：戊二醛、乙二醛、乙醛酸或柠檬酸。经阳离子改性的淀粉或聚酰胺-表氯醇树脂(例如 KYMENE 557H, Hercules Inc., Wilmington, Delaware)也是已知的。通过交联作用达到并稳定扭转的、卷曲的结构, 其对液体吸收速度产生有利的效果。

吸收性卫生产品在它们的面重量和厚度和与此相关的密度可大幅度变化。典型地, 吸收芯的密度范围在  $0.08$  和  $0.25\text{g/cm}^3$  之间。面重量在  $10$  和  $1000\text{g/m}^2$  之间, 在此优选的面重量在  $100$  和  $600\text{g/m}^2$  之间实现(也请参见 US 5,669,894)。密度通常以吸收芯的长度而变化。这是有目的地配入纤维素纤维-或经强化的纤维素纤维的量或超吸收性聚合产物的量的结果, 因为这些组分在优选的实施形式中被着重置于一次性吸收性物品的正面区域。

根据本发明的聚合物也用在适合于其他的用途的吸收性物品中。为此它们通过与纸张或蓬松物或合成纤维的混合, 或通过超吸收性聚合产物在由纸张、蓬松物或非织物纺织品之间的分配, 或通过载体材料加工成带状的加工来处理。所以根据本发明的聚合物在所有那些必须吸收水性液体的地方都能得以应用, 如在包裹电缆, 在食品包装、在对于植物培育的农业领域, 和作为水滞留以及作为具有时间上向周围延缓释放活性物质的活性物质载体。

根据本发明的超吸收性聚合产物令人惊奇地显示出渗透性的显著改善, 这就是说, 在泡涨的状态下液体输送的改善。可得到在滞留能力(TB)至少为  $27\text{g/g}$  时, 渗透性值(SFC)为直至  $70 \times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g}$  的聚合产物, 优选聚合物在滞留能力(TB)至少为  $25\text{g/g}$  时, SFC-值为  $>70 \times 10^{-7}$  至  $\geq 150 \times 10^{-7}\text{cm}^3\text{s/g}$ 。除了这些优越的 SFC-和滞留能力值外, 根据本发明的聚合物还显示在压力(AAP 0.7)下液体吸收的测量值至少为  $18\text{g/g}$ 。

根据本发明的产品具有非常高的 SFC-值、高的滞留能力和在压力下高的吸收性的这种突出的性能组合, 其可以在不使用有毒性顾虑的物质的情况下而制备获得。

## 测试方法

为了描述根据本发明的吸收性聚合产物的特性，测定了滞留能力 (TB)、在压力下的吸收性 (AAP) 和在泡胀状态下 0.9% 的食盐溶液的渗透性 (SFC)。

a) 滞留能力根据茶包法 (Teebeutelmethode) 测定并且给出三个测得值的平均值。约 200 mg 聚合产物被焊封于茶包内，将其浸在 0.9% 的 NaCl-溶液中 30 分钟。随后茶包在离心机 (直径 23 cm, 1400 rpm) 内离心 3 分钟并且称重。一个没有吸水性聚合产物的茶包伴随进行作为空白值。

滞留能力 = 最后重量 - 空白值 / 起始重量 (Retention = Auswaage - Blindwert / Einwaage) [g/g]

b) 在压力下的液体吸收性 (AAP-试验, 根据 EP 0 339 461)

根据在 EP 0 339 461, 第 7 页中所描述的方法测定在压力下 (压力负荷  $50\text{g}/\text{cm}^2$ ) 的吸收性。在一个具有筛底的圆筒中称入约 0.9 g 的超吸收剂, 用气泵的活塞在均匀散布的超吸收剂层上施加压力为  $50\text{g}/\text{cm}^2$  的负荷。随后将事先经称重的圆筒放到一玻璃过滤器盘上, 玻璃过滤器盘放在具有 0.9% 的 NaCl-溶液的盘中, 液体水平正好处于过滤器盘的高度。在让圆筒单元吸收 0.9% 的 NaCl-溶液 1 小时后, 将其再称重, 如下式计算 AAP

AAP = 最后重量 (圆筒单元 + 超吸收剂) - 起始重量 (圆筒单元 + 吸足的超吸收剂) / 超吸收剂的起始重量 (AAP = Auswaage (Zylindereinheit + Superabsorber) - Einwaage (Zylindereinheit + vollgesogener Superabsorber) / Einwaage Superabsorber)

c) 在泡胀状态下的渗透性 (SFC-试验, 根据 WO 95/22356)

在一个具有筛底的圆筒中称入约 0.9 g 的超吸收剂, 并且仔细地将其分布在筛底面上。将超吸收剂材料在 JAYCO 合成尿 [组成成分为: 2.0 g 氯化钾; 2.0 g 硫酸钠; 0.85 g 磷酸二氢铵; 0.15 g 磷酸氢铵; 0.19 g 氯化钙; 0.23 g 氯化镁作为无水盐溶解于 1 升蒸

馏水中] 中在  $20 \text{ g/cm}^2$  压力下浸泡 1 小时。在测定出超吸收剂的膨胀高度后, 在恒定的流体静压力下使从调平的储存容器中流出的  $0.118 \text{ M NaCl}$ -溶液流过已泡胀了的凝胶层。在测试过程中, 已泡胀了的凝胶层用特殊的筛圆筒覆盖, 其保证在凝胶上面  $0.118 \text{ M}$  的  $\text{NaCl}$ -溶液的均匀分配, 并保证在测试过程中对于凝胶床状态的恒定条件 (测试温度为  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ )。作用在已泡胀了的超吸收剂的压力一直为  $20 \text{ g/cm}^2$ 。借助计算机和天平, 流经凝胶层的液体的量作为时间函数以 20 秒间隔在 10 分钟内测量。流经已泡胀了的凝胶层的流速  $\text{g/s}$ , 借助斜率的外推法的回归分析和测量在 2-10 分钟之内从时间点  $t=0$  的流量的中间点而测出。如下式计算 SFC-值:

$$K = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

其中:

$F_s(t=0)$	流速	$\text{g/s}$
$L_0$	凝胶层厚度	$\text{cm}$
$r$	$\text{NaCl}$ -溶液的密度	$(1.003 \text{ g/cm}^3)$
$A$	在测量圆筒中的凝胶层上面的面积	$(28.27 \text{ cm}^2)$
$\Delta P$	加载在凝胶层上的流体静压	$(4920 \text{ dyne/cm}^2)$
和 $K$	为 SFC-值	$[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$

茶包滞留能力值和 SFC-值的公式相加意味着对于根据本发明的聚合产物的性能组合与没处理过的超吸收剂粉末或以根据已知的方法表面后交联的产品相比有跳跃式的提高。对于根据本发明的产品的数值不是通过这二个值中的一个的高贡献而达到的 (例如一个高的 TB-滞留能力值和一个低的 SFC-值和相反的情况)。

#### 实施例

在实施例和对比实施例中, 用于表面交联的粉末分别筛选到  $150\text{--}850 \mu\text{m}$  的粒度。

### 实施例 1

在中和度为 70 摩尔%的 965.115 g 丙烯酸钠的水溶液中(单体-浓度: 37.7%), 溶解作为交联剂的 1.05 g 聚乙二醇(300)二丙烯酸酯和 1.35 g 聚乙二醇(750)单烯丙醚丙烯酸酯。单体溶液在一个塑料聚合反应容器中用氮气洗涤 30 分钟, 以除去已溶解了的氧。在 4℃ 下通过依次加入溶于 10 g 蒸馏水中的 0.3 g 过氧二硫酸钠、溶于 10 g 蒸馏水中的 0.1 g 2,2'-偶氮双-2-脒基丙基二氢氯化物、溶于 10 g 蒸馏水中的 0.07 g 35%过氧化氢溶液和溶于 2 g 蒸馏水中的 0.015 g 抗坏血酸开始聚合反应。在达到最终温度(约 100℃)后, 凝胶用绞肉机切碎, 在一个循环空气烘箱中 150℃ 下干燥 2 小时。经干燥的产品粗粗地捣碎、碾磨并筛出 150-850 $\mu$ m 大小的颗粒用以进一步的转化(粉末 A)。

50 g 粉末 A 在剧烈搅拌下与 0.25g 硫酸铝-18-水合物和 0.25g 水的溶液混合, 并随即与 0.5g 1,3-二氧戊环-2-酮和 0.5g 水的溶液混合, 之后在已调至 170℃ 的烘箱中加热 60 分钟。

用于比较, 将 50 g 粉末 A 与 0.5g 1,3-二氧戊环-2-酮和 1.25g 水的溶液混合, 随后在已调至 170℃ 的烘箱中加热 60 分钟(对比实施例 1)。

产品	TB	AAP <sub>0.7</sub>	SFC	TB+SFC
	[g/g]	[g/g]	[cm <sup>3</sup> s10 <sup>-7</sup> /g]	
粉末 A	31.0		0	31.0
实施例 1	26.0	22.6	130	156.0
对比实施例 1	27.0	24.0	40	67

### 实施例 2

在中和度为 70 mol%的 965.175 g 丙烯酸钠的水溶液中(单体-浓度: 37.7%), 溶解作为交联剂的 0.84 g 三烯丙基胺和 1.5 g 聚乙二

醇(750)单烯丙醚丙烯酸酯。单体溶液在一个塑料聚合反应容器中用氮洗涤 30 分钟,以除去已溶解了的氧。在 4℃下通过依次加入在 10 g 蒸馏水中的 0.3 g 过硫酸钠、在 10 g 蒸馏水中的 0.1 g 2,2'-偶氮双-2-脒基丙基二氢氯化物、在 10 g 蒸馏水中的 0.07 g 35%过氧化氢溶液和在 2 g 蒸馏水中的 0.015 g 抗坏血酸开始聚合反应。在达到最终温度(约 100℃)后,凝胶用绞肉机切碎,在一个循环空气炉中 150℃下干燥 2 小时。经干燥的产品粗粗地捣碎、碾磨并筛出 150-850  $\mu\text{m}$  大小的颗粒用以进一步的转化(粉末 B)。

50 g 粉末 B 在强烈的搅拌下与 0.25g 硫酸铝-18-水合物和 0.25g 水的溶液和随后与 0.5g 二甘醇和 0.5g 水的溶液混合,之后在已调至 170℃的炉子中加热 60 分钟(实施例 2)。

50 g 粉末 B 在强烈的搅拌下与 0.5g 甘油、0.05g 乙二醇二缩水甘油醚和 1.25g 水的溶液混合,之后在已调至 170℃的炉子中加热 60 分钟(对比实施例 2)。

50 g 粉末 B 在强烈的搅拌下与 0.25g 甘油、0.25g 乙二醇二缩水甘油醚和 1.25g 水的溶液混合,之后在已调至 170℃的炉子中加热 60 分钟(对比实施例 3)。

50 g 粉末 B 在强烈的搅拌下与 0.25g 二甘醇、0.25g 乙二胺和 1.25g 水的溶液混合,之后在已调至 170℃的炉子中加热 60 分钟(对比实施例 4)。

产品	TB	AAP <sub>0.7</sub>	SFC	TB+SFC
	[g/g]	[g/g]	[cm <sup>3</sup> s10 <sup>-7</sup> /g]	
粉末 B	30.5		0	30.5
实施例 3	26.5	23.5	60	86.5
对比实施例 2	26.0	23.5	35	61.0
对比实施例 3	26.4	24.0	33	59.4
对比实施例 4	27.0	23.5	10	37.0



### 工业可应用性:

所描述的根据本发明的方法的实施例都显示了一个非常好的总体性能,特别是滞留能力和渗透性。可得到能流动的、容易可掺入涂覆的粉末。使用较少溶液量用于涂覆,不用有机溶剂,无机粉末或其他的辅助剂使得经济的和安全的生产方法成为可能。渗透性显著改善的同时具有高的滞留能力只有通过有机后交联剂和盐组合的组合才能实现。